

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140144

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 290/06

C 0 8 F 290/06

20/30

20/30

299/02

299/02

C 0 8 G 59/14

C 0 8 G 59/14

59/17

59/17

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-316649

(22) 出願日

平成 9 年 (1997) 11 月 4 日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見 1 丁目 11 番 2 号

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野台 4-6-32

(72) 発明者 大久保 哲男

山口県宇部市厚南区中野開作 92

(72) 発明者 笹原 数則

山口県下関市長府印内町 11-15-401

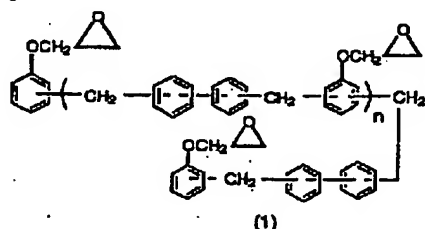
(54) 【発明の名称】 樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 現像が容易であり、耐溶剤性、耐メッキ液性にも優れ、更にははんだ付け工程の温度に耐える耐熱性をも備え、プリント配線板の永久レジスト用として特に適した樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

【解決手段】 式 (1)

【化 1】

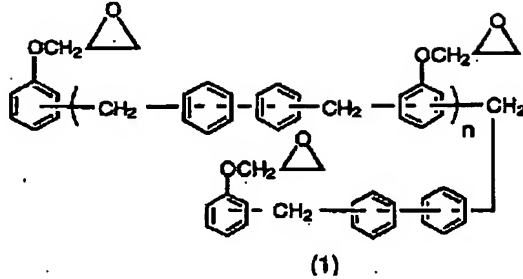


(式中  $n$  は平均値で、0 又は 0 以上の数を示す) で表されるエポキシ樹脂 (a) と不飽和基含有モノカルボン酸 (b) との反応生成物であるエポキシ (メタ) アクリレート樹脂 (A) 及び希釈剤 (B) を含有することを特徴とする樹脂組成物及びその硬化物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)

【化1】



(式中nは平均値で、0又は0以上の数を示す)で表されるエポキシ樹脂(a)と不飽和基含有モノカルボン酸(b)との反応生成物であるエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A)及び希釈剤(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】請求項1記載のエポキシ樹脂(a)と不飽和基含有モノカルボン酸(b)と多塩基酸無水物(c)との反応物であるカルボキシル基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A')及び希釈剤(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項3】カルボキシル基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A')が請求項1記載のエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A)と多塩基酸無水物(c)との反応物である請求項2記載の樹脂組成物。

【請求項4】永久レジスト用である請求項1ないし3のいずれか一項記載の樹脂組成物。

【請求項5】請求項1ないし4のいずれか一項記載の樹脂組成物の硬化物。

【請求項6】永久レジストである請求項5記載の硬化物。

【請求項7】請求項5又は6記載の硬化物層を有するプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂組成物、特にプリント配線板の永久レジスト用として有用な樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プリント配線板は銅張積層板を用い、回路に不要な銅箔部分をエッチングにより除去するサブトラクティブ法によって製造されているが、このサブトラクティブ法は、ファインパターン、高密度配線板を形成するのが困難であること、また小径スルホール、ビアホールが電気メッキでは均一に行えないことなどの欠点を有し、電子機器の高密度化に対応しきれなくなっているのが現状である。

【0003】これに対し最近、絶縁基材よりなる積層板に接着剤層を形成し、そこへ無電解メッキにより回路

及びスルホールを形成するフルアディティブ法が注目されている。この方法では導体パターン精度はメッキレジストの転写精度のみで決定され、また導体部分が無電解メッキのみで形成されるため、高アスペクト比スルホールを有する基板においても、スローイングパワーの高い均一なスルホールメッキを行うことが可能である。これまでは一般民生用に適するとされてきたアディティブ法であるが、産業用、高密度、高多層基板製造プロセスとして実用され始めている。

10 【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般に民生用途の基板製造のためのアディティブ法では、メッキレジストパターンはスクリーン印刷法によって転写されているが、高密度配線を有するプリント配線板を製造するためには、メッキレジストパターンを写真製版によって形成すること、すなわちフォトレジストを用いたフォトアディティブ法を採用することが必要となってくる。フォトアディティブ法に適したフォトレジストには、感度や現像度、現像性のようなフォトレジスト本来の特性のほかに、次のような特性が要求される。現像工程で使用される薬剤が、1、1、1-トリクロロエタン系有機溶剤又はアルカリ水溶液に限定されるため、いずれかで現像可能であること、高温、高アルカリ性条件下で長時間行われる無電解メッキに耐えること、メッキ処理後、永久レジストとして優れたソルダーレジスト特性を有すること、はんだ付け工程での260℃前後の温度にも耐える耐熱性を有すること、はんだ付け時に用いられるフラックスを洗浄する有機溶剤に対する耐溶剤性を有すること、更には、積層されても基板全体の熱的信頼性を低下させないことなどである。現在、このアディティブ法に使用可能なフォトレジストも市販されているがその性能は未だ十分であるとはいえない。

30

【0005】従って、本発明の目的とするところは、写真法によりパターン精度の良いレジスト形成が有機溶剤(例えばγ-ブチロラクトン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジブチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等)、これら有機溶剤と水の混合液あるいはアルカリ水溶液(例えばNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の水溶液、KOH水溶液、ジエタノールアミン水溶液等)等を用いた現像で可能であり、フルアディティブ法の無電解銅メッキ液に十分に耐え、またはんだ付け工程の260℃前後の温度にも耐える耐熱性、及びはんだ付け時に用いられるフラックスを洗浄する有機溶剤に対する耐溶剤性を備えて、最終製品まで除去することなく使用される永久レジストに適した樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

40

【0006】

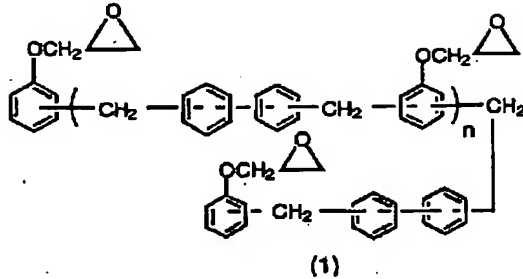
【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、鋭意検討の結果、特定の組成を有する樹脂組成物がそれらの課題を解決するものであることを見出し本発

50

明を完成させるに至った。即ち、本発明は、(1)式  
(1)

【0007】

【化2】



【0008】(式中nは平均値で、0又は0以上の数を示す)で表されるエポキシ樹脂(a)と不飽和基含有モノカルボン酸(b)との反応生成物であるエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A)及び希釈剤(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物、(2)(1)記載のエポキシ樹脂(a)と不飽和基含有モノカルボン酸(b)と多塩基酸無水物(c)との反応物であるカルボキシル基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A')及び希釈剤(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物、(3)カルボキシル基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A')が(1)記載のエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A)と多塩基酸無水物(c)との反応物である(2)記載の樹脂組成物、(4)永久レジスト用である(1)ないし(3)のいずれか一項記載の樹脂組成物、(5)(1)ないし(4)のいずれか一項記載の樹脂組成物の硬化物、(6)永久レジストである(5)記載の硬化物、(7)(5)又は(6)記載の硬化物層を有するプリント配線板、に関する。

【0009】本発明に用いられる樹脂組成物はエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A)もしくはカルボキシル基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A')と希釈剤(B)を含有することを特徴とする。本発明の樹脂組成物の各成分(A)もしくは(A')と(B)の使用割合は、(A)もしくは(A')成分は、本発明の組成物中20~80重量%が好ましく、特に好ましくは30~70重量%である。(B)成分は、本発明の組成物中20~80重量%が好ましく、特に好ましくは25~70重量%である。

【0010】本発明に用いられるエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A)は、上記式(1)で表されるエポキシ樹脂(a)と不飽和基含有モノカルボン酸(b)を反応させることにより得ることができる。

【0011】エポキシ樹脂(a)は、例えば特開平9-169834号公報に記載されたエポキシ樹脂で、ビ(メトキシメチルフェニル)とフェノールを反応させて得られる樹脂にエピクロルヒドリンを反応させることにより得ることができる。このエポキシ樹脂(a)は市場よ

り容易に入手することができ、例えば日本化薬(株)製のNC-3000P(エポキシ当量270~300、軟化点60~75℃)等があげられる。尚、上記式(1)中のnは、エポキシ樹脂(a)のエポキシ当量から逆算され、平均値として、0又は0以上の数であり、好ましくは0.5~10の数である。

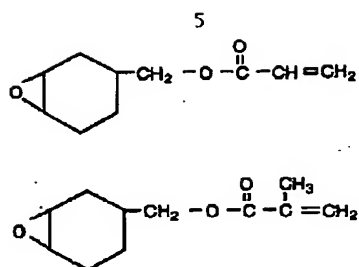
【0012】前記不飽和基含有モノカルボン酸(b)としては、例えばアクリル酸、アクリル酸の二量体、メタクリル酸、β-スチリルアクリル酸、β-フルフリルアクリル酸、および飽和又は不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート誘導体との等モル反応物である半エステル類、あるいは飽和または不飽和二塩基酸と不飽和基含有モノグリシジル化合物との等モル反応物である半エステル類が挙げられる。これらのモノカルボン酸(b)は単独または混合して用いることができる。特に好ましいモノカルボン酸は、アクリル酸である。

【0013】半エステル類を得るための原料である飽和又は不飽和二塩基酸無水物としては、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等があげられる。又、1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート誘導体としては、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート等があげられる。

【0014】別の半エステル類を得るための原料である飽和または不飽和二塩基酸としては、例えばコハク酸、マレイン酸、アジピン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、イタコン酸、フマル酸等があげられる。又、不飽和基含有モノグリシジル化合物としては、例えばグリシジル(メタ)アクリレートや下記のモノグリシジル化合物があげられる。

【0015】

【化3】



【0016】エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A)を得るための反応は、前記式(1)で表されるエポキシ樹脂(a)のエポキシ基の1当量に対して、不飽和基含有モノカルボン酸(b)、約0.3~1.3モルとなる比で行うのが好ましく、特に好ましくは約0.5~1.1モルとなる比である。反応温度は、好ましくは60~150℃である。又、反応時間は好ましくは5~60時間である。反応時に、例えば後記の希釈剤(B)を使用するのが好ましい。更に、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは0.1~10重量%である。触媒としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチピン等があげられる。又、反応中の重合を防止するために、重合防止剤を使用するのが好ましく、その使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは0.01~1重量%である。重合防止剤としては、例えばハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等があげられる。

【0017】カルボキシル基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A')は、前記式(1)で表されるエポキシ樹脂(a)と前記、不飽和基含有モノカルボン酸(b)と多塩基酸無水物(c)との反応物であり、例えば前記エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A)と多塩基酸無水物(c)を反応させることにより得ることができる。多塩基酸無水物(c)としては、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルーテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチルーテトラヒドロ無水フタル酸、メチルーエンドメチルーテトラヒドロ無水フタル酸、トリメリット酸等を挙げることができる。

【0018】エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A)と多塩基酸無水物(c)の反応は、エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A)中の水酸基1当量あたり多塩基酸無水物(c)を0.1~0.9当量反応させるのが好ましい。反応温度は60~150℃が好ましい。反応時間は1~10時間が好ましい。このようにして得られるカルボキシル基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂

(A')の酸価(mg KOH/g)は40~110が好

ましく、特に好ましくは50~100である。

【0019】希釈剤(B)の具体例としては、例えば有機溶剤類(B-1)や反応性単量体類(B-2)等を挙げることができる。有機溶剤類(B-1)としては、例えばエチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、ジブレングリコールジメチルエーテル、ジブレングリコールジエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤等があげられる。反応性単量体類(B-2)としては、例えばカルビトール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ及びペンタ(メタ)アクリレート等があげられる。これらの希釈剤(B)は、単独または2種以上の混合物として用いられる。又、希釈剤(B)はエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A)合成時に添加しても良い。

【0020】本発明の樹脂組成物には、(A)及び(B)成分以外に、光重合開始剤(C)及び硬化成分(D)を使用するのが好ましい。光重合開始剤(C)の使用割合は、本発明の組成物中、1~20重量%が好ましく、特に好ましくは1~10重量%である。又、前記の硬化成分(D)は、単独または2種以上の混合物として用いられ、本発明の組成物に含まれる硬化成分(D)の量は組成物中、0~50重量%が好ましく、特に好ましくは3~40重量%である。硬化成分(D)の使用目的は、密着性、耐熱性、耐メッキ性等のレジストとしての諸特性を向上させるものである。

【0021】光重合開始剤(C)としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン類、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、N,N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、ベンジル

ジメチルケタール、アセトフェノンジメチルケタール等のケタール類、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン類、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等があり、単独または2種以上を組合せて用いることができる。さらに、光重合開始剤(C)は、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ベンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類のような光増感剤を単独あるいは2種以上と組合せて用いることができる。

【0022】硬化成分(D)としては、例えば不飽和二重結合を有しないものでそれ自身が熱や紫外線等によって硬化するものや、本発明の組成物中の主成分である(A)又は(A')成分の水酸基やカルボキシル基等と熱や紫外線等で反応するものでも良い。具体的には、例えば、1分子中に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、ヘキサメトキシメラミン、ヘキサブトキシ化メラミン、縮合ヘキサメトキシメラミン等のメラミン誘導体、ジメチロール尿素等の尿素化合物、テトラメチロール・ビスフェノールA等のビスフェノールA系化合物、オキサゾリン化合物等があげられる。

【0023】1分子中に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物としては、例えばビスフェノール型エポキシ樹脂、EPPN-201、EOCN-103、EOCN-1020、BREN(いずれも日本化薬(株)製)等のノボラック型エポキシ樹脂、エピクロンN-880(大日本インキ化学工業(株)製)等のビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂、のYL-931、YL-933(いずれも油化シェルエポキシ(株)製)等のアミノ基含有エポキシ樹脂、エピクロンTSR-601(大日本インキ化学工業(株)製)、R-1415-1(エー・シー・アール(株)製)等のゴム変性エポキシ樹脂、TEPIC(日産化学(株)製)等のトリグリシジルイソシアヌレート、YX-4000(油化シェルエポキシ(株)製)等のビキシレノール型エポキシ樹脂、YL-6121H等のビスフェノール型エポキシ樹脂とビキシレノール型エポキシ樹脂の混合物、セロキサイド2021(ダイセル化学工業(株)製)等の脂環式エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0024】ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばのエピコート1009、1031(いずれも油化シェルエポキシ(株)製)、エピクロンN-3050、N-7050(いずれも大日本インキ化学工業(株)製)のDER-642U、DER-673MF(いずれもダウケミカル(株)製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ST-2004、ST-2007(いずれも

東都化成(株)製)等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、YDF-2004、YDF-2007(いずれも東都化成(株)製)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂、SR-BBS、SR-TBA-400(いずれも坂本薬品工業(株)製)、YDB-600、YDB-715等(いずれも東都化成(株)製)の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロンEXA-1514(大日本インキ化学工業(株)製)等のビスフェノールS型エポキシ樹脂等があげられる。

【0025】前記、硬化成分(D)の中でエポキシ化合物を使用する場合には、密着性、耐薬品性、耐熱性等の特性をより一層向上させるためにエポキシ樹脂硬化(促進)剤を併用することが好ましい。エポキシ樹脂硬化(促進)剤としては、例えば2MZ、2E4MZ、C<sub>11</sub>Z、C<sub>11</sub>Z、2PZ、1B2MZ、2MZ-CN、2E4MZ-CN、C<sub>11</sub>Z-CN、2PZ-CN、2PHZ-CN、2MZ-CNS、2E4MZ-CNS、2PZ-CNS、2MZ-AZ1NE、2E4MZ-AZ1NE、C<sub>11</sub>Z-AZ1NE、2MA-OK、2P4MHZ、2PHZ、2P4BHZ等(いずれも四国化成工業(株)製)のイミダゾール誘導体；アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等のグアナミン類；ジアミノジフェニルメタン、m-フェニレンジアミン、m-キシレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド、尿素、メラミン、多塩基ヒドラジド等のポリアミン類；三フッ化ホウ素のアミン錯体；エチルジアミノ-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-キシリル-S-トリアジン等のトリアジン誘導体類；トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジメチルオクチルアミン、N-ベンジルジメチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、ヘキサ(N-メチル)メラミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノフェノール)、テトラメチルグアニジン、m-アミノフェノール等の三級アミン類；ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノール臭素化物、フェノールノボラック、アルキルフェノールノボラック等のポリフェノール類；トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス-2-シアノエチルホスフィン等の有機ホスフィン類；ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムテトラキスパーフルオロフェニルボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、オプトマーSP-170(旭電化工業(株)製)等の光カチオン重合触媒等のエポキシ樹脂硬化(促進)剤を単独または2種以上混合して用いる。その使用量は、前記エポキシ化合物100重量部に対して0.01~25重量部が好ましく、特に好ましくは0.1~15重量部である。

【0026】本発明の組成物は、更に、密着性、硬度などの特性を向上する目的で必要に応じて、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ

素、無定形シリカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母粉等の無機充填剤を使用できる。その使用量は、本発明の組成物中の0~60重量%が好ましく、特に好ましくは0~40重量%である。

【0027】更に、必要に応じて、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラック等の着色剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等の重合禁止剤、アスベスト、オルペン、ベントン、モンモリロナイト等の増粘剤、シリコーン系、フッ素系および高分子系等の消泡剤および／またはレベリング剤、イミダゾール系密着性付与剤、チアゾール系密着性付与剤、トリアゾール系密着性付与剤およびシランカップリング剤等の密着性付与剤のような各種の添加剤類を用いることができる。これらの添加剤等を使用する場合、その使用量は、例えば本発明の組成物中、それぞれ0.5~30重量%程度が一応の目安であるが、使用目的に応じ適宜増減し得る。

【0028】又、アクリル酸エステル類などのエチレン性不飽和化合物の共重合体類、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエステル樹脂等のバインダー樹脂等も用いることができる。

【0029】本発明の樹脂組成物は、(A)、(B)成分を、又必要に応じ(C)、(D)成分、無機充填剤及びその他添加剤を、好ましくは前記の割合で配合し、ロールミル等で均一に混合、溶解、分散等により調製することができる。

【0030】本発明の樹脂組成物は永久レジスト用として液状で好ましく使用される。プリント配線板上に20~60 $\mu\text{m}$ の厚みで塗布し、60~100 $^{\circ}\text{C}$ 、10~60分間程度、熱処理し溶剤を除去し、その上に所定のパターンを有するマスクを載置して紫外線を照射し、未露光部分を現像液で現像しパターンを形成し、その後、必要に応じて紫外線を照射し、次いで100~200 $^{\circ}\text{C}$ で加熱処理をすることにより諸特性を満足する永久保護膜が得られる。現像液としては、 $\gamma$ -ブチロラクトン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、メチルセロソルブ等の有機溶剤、あるいは炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液等を用いることができる。

【0031】本発明の樹脂組成物は、ベースフィルム（離型フィルム）上にロールコーターやドクターバー、ワイヤーバー方式、ディッピング方式、スピンコート方式、グラビア方式及びドクターブレード方式等を用いて該組成物を塗布した後、60~100 $^{\circ}\text{C}$ に設定した乾燥炉で乾燥し、所定量の溶剤を除去することにより、又必要に応じて離型フィルム等を張り付けることによりドライフィルムとすることができる。この際、ベースフィル

ム上のレジストの厚さは、15~150 $\mu\text{m}$ に調製される。上記、ベースフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン等のフィルムが好適に使用される。このドライフィルムを使用するには、例えば離型フィルムをはがして基板に転写し、上記と同様に露光、現像、加熱処理をすればよい。

【0032】上記の方法により得られる本発明の樹脂組成物の硬化物は、例えば永久レジストとしてスルホールを有するプリント配線板のような電気・電子部品に利用される。又、本発明の樹脂組成物の硬化物層を有するプリント配線板の硬化物層の膜厚は20~60 $\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。

（エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A）の合成例）  
合成例1

前記、一般式(1)で表されるエポキシ樹脂（日本化薬（株）製、品名、NC-3000P、エポキシ当量286、軟化点67 $^{\circ}\text{C}$ 、 $n$ は、2.24である。）2860g（10当量）、アクリル酸720.6g（10当量）、メチルハイドロキノン5.5g、カルビトールアセテート1349.6g及びソルベントナフサ578.4gを仕込み、90 $^{\circ}\text{C}$ に加熱攪拌し、反応混合物を溶解した。次いで反応液を60 $^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、トリフェニルフォスフィン16.5gを仕込み、98 $^{\circ}\text{C}$ に加熱し、約32時間反応し、酸価（ $\text{mg KOH/g}$ ）が3.0以下になったら、冷却し、エポキシアクリレート（A-1）を得た。生成物の粘度（25 $^{\circ}\text{C}$ 、ボイズ）は185であった。

【0034】（カルボキシル基含有エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A'）の合成例）

合成例2. 合成例1で得たエポキシアクリレート樹脂（A-1）5530.6g、テトラヒドロ無水フタル酸1338.5g、カルビトールアセテート504.5g及びソルベントナフサ216.2gを仕込み、95 $^{\circ}\text{C}$ で10時間反応を行ない、カルボキシル基含有エポキシアクリレート樹脂（A'-1）を得た。生成物の固形分酸価（ $\text{mg KOH/g}$ ）は100であり、粘度（25 $^{\circ}\text{C}$ 、ボイズ）は375であった。

【0035】実施例1~4

表1に示す配合組成（数値は重量部である。）に従って、各成分を混合し、分散、混練し、本発明の樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を積層板上に3.0 $\mu\text{m}$ の厚みで塗布し、80 $^{\circ}\text{C}$ で60分間乾燥し、次いでレジスト上にネガマスクを接触させ、超高圧水銀灯を用いて紫外線を照射した。未露光部分をトリエチレングリコールジメチルエーテル（実施例1、2）及び1.5%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液（実施例3、4）で60秒間、2.0kg/cm<sup>2</sup>のスプレー圧で現像した。水洗乾燥後、全面に

紫外線を照射後、150℃で30分間加熱処理を行なった。これを70℃で無電解銅メッキ液に10時間浸漬し、約20μmの無電解銅メッキ皮膜を形成し、アディティブ法多層プリント配線板を作製した。このようにして、アディティブ法多層プリント配線板が得られる過程でのレジストの特性について評価した結果を表1に示す。

#### 【0036】評価方法

##### (現像性)

○・・・現像時、完全にインキが除去され、完全な現像ができた。

×・・・現像時、少しでも残渣が残り、現像されない部分がある。

(耐溶剤性) レジスト硬化膜をアセトンに20分間浸漬しその状態を目視した。

○・・・全く変化がなかった。

×・・・フクレやハクリが発生した。

##### (耐メッキ液)

○・・・無電解銅メッキ工程で全く変化が見られない。

△・・・無電解銅メッキ工程でやや変色が見られる。

×・・・無電解銅メッキ工程で変色、フクレやハクリ\*

\*が発生した。

【0037】(半田耐熱性) JIS C 6481の試験方法に従って、260℃で半田浴への試験片の10秒浸漬を3回又は2回行ない、外観の変化を評価した。表には10秒浸漬を3回行った時の外観の変化状況を記した。

○・・・外観変化なし。

△・・・硬化膜の変色が認められるもの

×・・・硬化膜の浮き、剥れ、半田潜りあり

(注) 使用したポストフラックス(ロジン系): JIS C 6481に従ったフラックスを使用。

【0038】(レベラー用フラックス耐性) 10秒浸漬を3回行ない、煮沸水に10分浸漬後、外観の変化を評価した。

○・・・外観変化なし

△・・・硬化膜の変色が認められる

×・・・硬化膜の浮き、剥れ、半田潜りあり

(注) 使用したレベラー用フラックス: (株)メック製、W-121

【0039】

【表1】

表1 配合組成及び特性試験

配合組成	実施例			
	1	2	3	4
合成例1で得たエポキシアクリレート (A-1)	154	154		
合成例2で得たカルボキシル基含有 エポキシアクリレート(A'-1)			154	154
プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート	20	15	25	25
KAYARAD DPHA *1	5	5	5	5
EOCN-104S *2	20	7.5	20	7.5
ベンジルジメチルケタール	3	3	3	3
アエロジル 380 *3	3	3	3	3
2,4-ジエチルチオキサントン	0.5	0.5	0.5	0.5
メラミン(エポキシ硬化剤)	3	2	3	2
ジシアンジアミド(エポキシ硬化剤)	2	1	2	1
二酸化シリカ	35	35	35	35
現像性	○	○	○	○
耐メッキ液	○	○	○	△
半田耐熱性				
ポストフラックス耐性	○	○	○	○
レベラー用フラックス耐性	○	○	○	○

【0040】注) \*1 KAYARAD DPHA: 日本化薬(株)製、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート混合物。

\*2 EOCN-104S: 日本化薬(株)製、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量2

20、軟化点92℃。

\*3 アエロジル380: 日本アエロジル(株)製、無水シリカ。

【0041】表1の評価結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物は、現像性に優れ、その硬化物は、耐溶

剤性、耐メッキ液性、半田耐熱性に優れている。

【0042】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物及びその硬化物は、高解像度で現像が容易であるにもかかわらず、イソプロピルアルコール、トリクロロエチレン、塩化メチレン、\*

\*アセトンなどに対する耐溶剤性、高温、高アルカリ性条件下で長時間行われる無電解メッキに対する耐メッキ液性に優れ、更にははんだ付け工程の260℃前後の温度にも耐える耐熱性をもそなえ、永久レジストとしてプリント配線板の製造に特に適している。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

G 0 3 F 7/027

5 1 5

G 0 3 F 7/027

5 1 5

7/038

5 0 3

7/038

5 0 3

H 0 5 K 3/18

H 0 5 K 3/18

D

3/28

3/28

D